

УДК 533.9.924+621.793.18

ФОРМИРОВАНИЕ ПЛЕНОК ОКСИДА ТИТАНА МЕТОДОМ РЕАКТИВНОГО МАГНЕТРОННОГО РАСПЫЛЕНИЯ

Н. ВИЛЬЯ, Д.А. ГОЛОСОВ, Т.Д. НГУЕН

Белорусский государственный университет информатики и радиоэлектроники, Республика Беларусь

Поступила в редакцию 27 марта 2019

Аннотация. В статье представлены результаты исследований диэлектрических характеристик пленок оксида титана, нанесенных методом реактивного магнетронного распыления Ti мишени в Ar/O₂ смеси газов. Установлены зависимости диэлектрической проницаемости, тангенса угла диэлектрических потерь, ширины запрещенной зоны, плотности токов утечки от содержания кислорода в Ar/O₂ смеси газов в процессе нанесения пленок. Получены пленки с диэлектрической проницаемостью 20–30 единиц, тангенсом угла диэлектрических потерь 0,02, шириной запрещенной зоны 3,82 эВ и плотностью токов утечки при напряженности электрического поля $2,0 \times 10^6$ В/см менее 1,0 А/см².

Ключевые слова: оксид титана, реактивное магнетронное распыление, МОП структура, диэлектрические свойства.

Abstract. The article presents the results of studies of the dielectric characteristics of titanium oxide films deposited by reactive magnetron sputtering of a Ti target in an Ar/O₂ gas mixture. Dependencies of dielectric constant, dielectric loss tangent, band gap, leakage current density on oxygen content in Ar/O₂ gas mixture during film deposition were established. Films with a dielectric constant of 20–30 units, a dielectric loss tangent of 0,02, a band gap of 3,82 eV, a leakage current density of less than 1,0 A/cm² at an electric field strength of $2,0 \times 10^6$ V/cm, were obtained.

Keywords: titanium oxide, reactive magnetron sputtering, MOS structure, dielectric properties.

Doklady BGUIR. 2019, Vol. 123, No. 5, pp. 87-93

Formation of titanium oxide thin films by reactive magnetron sputtering

N. Villa, D.A. Golosov, T.D. Nguyen

DOI: <http://dx.doi.org/10.35596/1729-7648-2019-123-5-87-93>

Введение

В последние годы тонкие пленки диоксида титана (TiO₂) привлекают внимание как перспективный функциональный материал для различных отраслей новой техники. Оксид титана применяется при создании новых биоматериалов, фотокаталитических покрытий самоочищающихся поверхностей и фоточувствительных элементов [1, 2]. Пленки оксида титана, имея высокий показатель преломления ($n \approx 2,4$), низкое оптическое поглощение в видимом и ближнем ИК диапазонах, высокую термическую и химическую стабильность свойств, широко используются в качестве антиотражающих покрытий, слоев многослойных интерференционных фильтров [2, 3]. В микроэлектронике в последние годы оксид титана стали рассматривать как один из перспективных *high-k* диэлектриков для замены оксида кремния в МОП приборах и создания нового поколения устройств хранения информации [4]. Для получения пленок оксида титана применялся ряд методов осаждения, которые включают золь-гель процесс [5], парофазно-химическое осаждение [6], ионно-лучевое распыление [7], ионно-ассистированное осаждение [8]. В этих статьях показано, что диэлектрические свойства пленок оксида титана могут сильно варьироваться в зависимости не только от метода

нанесения, но и от условий процесса. Считается, что эта изменчивость связана с неполным окислением титана и зависимостью диэлектрических характеристик от формирующейся кристаллической фазы. В результате кристаллизации в структуре поликристаллических пленок формируется ряд дефектов, которые приводят к увеличению токов утечки по границам зерен и снижению пробивного напряжения [9]. В работе [10] было показано, что диэлектрики с низкой степенью кристаллизации обладают улучшенными диэлектрическими свойствами по сравнению с сильной кристаллической фазой. Один из способов получения аморфных диэлектриков основан на использовании процессов нанесения пленок при низких температурах и минимальном энергетическом воздействии на растущую пленку. Среди таких методов следует выделить метод реактивного магнетронного распыления. Метод позволяет наносить многокомпонентные тонкие пленки высокого качества с управляемым стехиометрическим составом на большие площади. При отсутствии нагрева и энергиях распыленных частиц единицы электрон-вольт, характерных для магнетронного распыления, формируются аморфные пленки [11].

В данной работе представлены результаты исследования диэлектрических характеристик пленок оксида титана, нанесенных методом реактивного магнетронного распыления, с целью определения возможности использования данного материала в качестве *high-k* диэлектрика МОП структур.

Эксперимент

Пленки оксида титана наносились методом реактивного магнетронного распыления титановой мишени в Ar/O_2 смеси газов. Схема экспериментальной установки приведена на рис. 1. Установка выполнена на базе вакуумного поста ВУ-2МП. Камера вакуумной установки была оборудована магнетронной распылительной системой (МРС) MAC-80 с мишенью диаметром 80 мм и ионным источником (ИС) на основе ускорителя с анодным слоем.

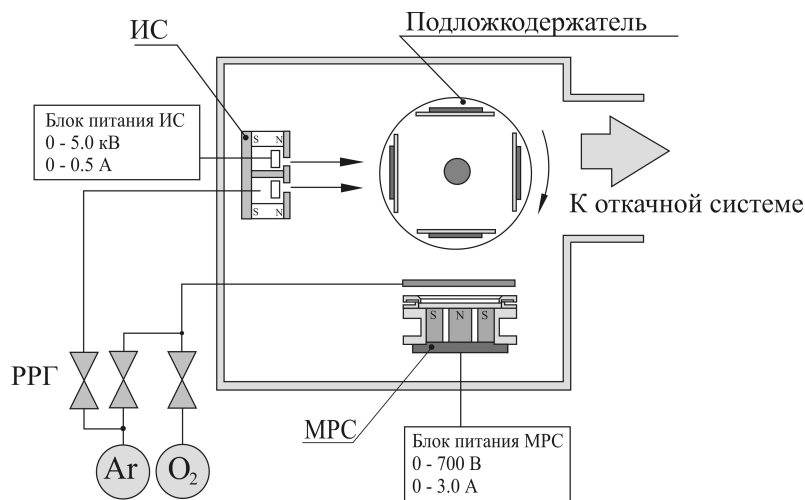


Рис. 1. Схема установки для нанесения пленок оксида титана методом реактивного магнетронного распыления

Пленки оксида титана наносились на подложки из высоколегированного монокристаллического кремния ЭКЭС 0,01 (100) и оптического кварца. В ходе экспериментов подложки устанавливались на вращаемый подложкодержатель карусельного типа на расстоянии 85 мм от поверхности мишени магнетрона. Камера вакуумной установки откачивалась до остаточного давления 10^{-3} Па, и далее производилась предварительная ионная очистка подложек. Для этого рабочий газ Ar подавался в ИС до рабочего давления 0,02 Па. Время очистки, энергия ионов и ток разряда во всех экспериментах были постоянными и составляли соответственно 6 мин, 500 эВ, 70 мА.

Затем производилось нанесение слоев оксида титана. Распыление титановой мишени марки ВТ1-00 (чистота 99,7 %) и толщиной 4 мм осуществлялось в Ar/O_2 смеси газов. Расход Ar во всех процессах поддерживался постоянным и составлял $Q_{Ar} = 50$ мл/мин. Содержание кислорода в Ar/O_2 изменялось от 0 до 30 %. При этом общее давление в камере

составляло 0,05–0,06 Па. Для точного поддержания заданных расходов газов использовались автоматические регуляторы расхода газа (РРГ) РРГ-1. Для питания МРС использовался источник питания постоянного тока мощностью 1,5 кВт с возможностью работы в режимах стабилизации тока или мощности. В процессе нанесения пленок ток разряда магнетрона поддерживался постоянным и составлял $I_t = 1,5$ А. При этом напряжение разряда в зависимости концентрации кислорода изменялось от 322 до 392 В. Толщина нанесенных пленок регулировалась временем нанесения и составляла порядка 100 нм.

Толщина нанесенных слоев определялась с помощью оптического интерферометрического профилометра ПОИ-08. Спектры пропускания в диапазоне 200–900 нм получены с помощью спектрофотометра Проскан МС-121. Для измерения диэлектрических характеристик пленок оксида титана формировались МОП структуры. Для этого на нанесенную пленку оксида титана методом ионно-лучевого распыления через маску наносился верхний Ni электрод. Площадь обкладки конденсатора составляла 0,096 мм². Емкость и тангенс угла диэлектрических потерь измерялись с использованием измерителя иммитанса Е7-20 на частотах 25–10⁶ Гц. Значения диэлектрической проницаемости рассчитывались исходя из толщины диэлектрического слоя и емкости конденсаторной структуры.

Результаты и обсуждение

Получена зависимость скорости нанесения пленок оксида титана от концентрации кислорода в Ag/O₂ смеси газов (рис. 2). Скорость нанесения пленок практически линейно снижалась с 0,52 нм/с при распылении в среде Ag до 0,1 нм/с при 15 % O₂ и далее более плавно и линейно снижалась до 0,022 нм/с при концентрации кислорода 28,6 %.

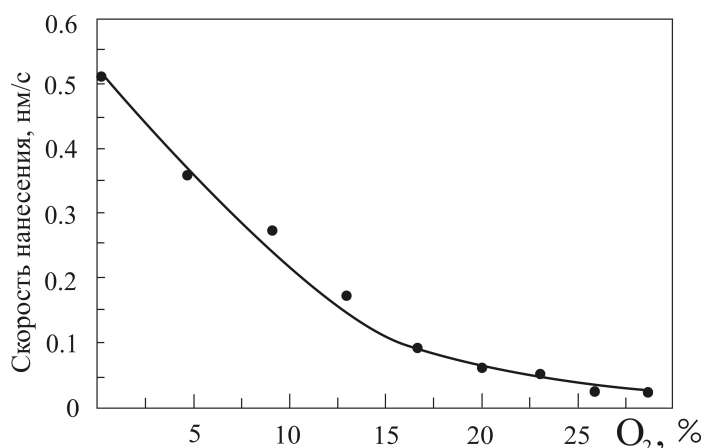


Рис. 2. Зависимость скорости нанесения пленок оксида титана от концентрации кислорода в Ag/O₂ смеси газов

Как видно из рисунка, при распылении в Ag/O₂ смеси газов снижение скорости нанесения составило более 20 раз по сравнению с распылением в Ag. Данное поведение связано с большой разницей коэффициентов распыления титана и оксида титана. Коэффициент распыления Ti при распылении ионами аргона с энергией 300 эВ составляет $Y_{Ti} = 0,3$, а коэффициент распыления оксида титана составляет $Y_{TiO_2} = 0,015$ [12]. Вторым фактором, снижающим скорость распыления, является снижение средней массы бомбардирующей мишень ионов. При распылении в среде Ag/O₂ газов ионы кислорода также участвуют в формировании разряда. Однако их атомная масса меньше, чем у ионов аргона (масса Ag – 40 а.е.м., O₂ – 32 а.е.м.).

Проведены исследования влияния параметров процесса реактивного магнетронного распыления на диэлектрические характеристики пленок оксида титана. Пленки наносились в режиме стабилизации тока разряда $I_t = 1,5$ А при различном содержании кислорода в Ag/O₂ смеси газов. Частотные зависимости диэлектрической проницаемости ϵ и тангенса угла диэлектрических потерь $\text{tg}\phi$ представлены на рис. 3, 4. Установлено, что при низких потоках кислорода нанесенные пленки имели высокую электрическую проводимость. Формирование

диэлектрических пленок наблюдалось при концентрации кислорода более 10 %. Диэлектрическая проницаемость нанесенных пленок практически не зависела от частоты и незначительно снижалась при ее увеличении (рис. 3). При концентрации кислорода 10 % получены пленки с диэлектрической проницаемостью более 80 единиц (рис. 5). Однако данные пленки имели высокие потери на низких (до 1 кГц) и на высоких (более 200 кГц) частотах. В среднем диапазоне частот $\text{tg}\phi$ составлял 0,025–0,028.

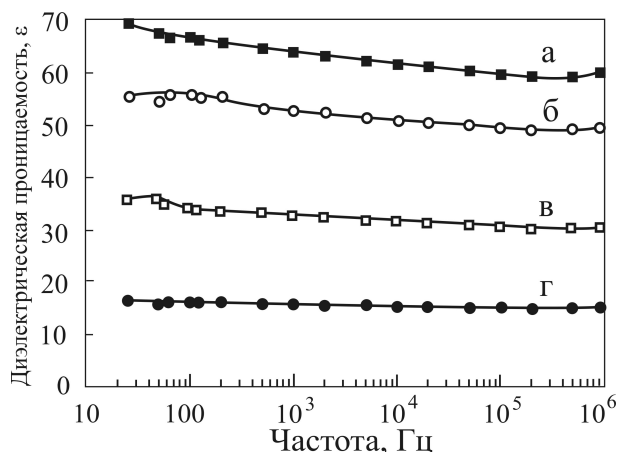


Рис. 3. Частотные зависимости диэлектрической проницаемости пленок оксида титана, нанесенных при различном содержании кислорода в Ag/O_2 смеси газов: *a* – 13,5 %, *б* – 16,7 %, *в* – 20,0 %, *г* – 26,0 %

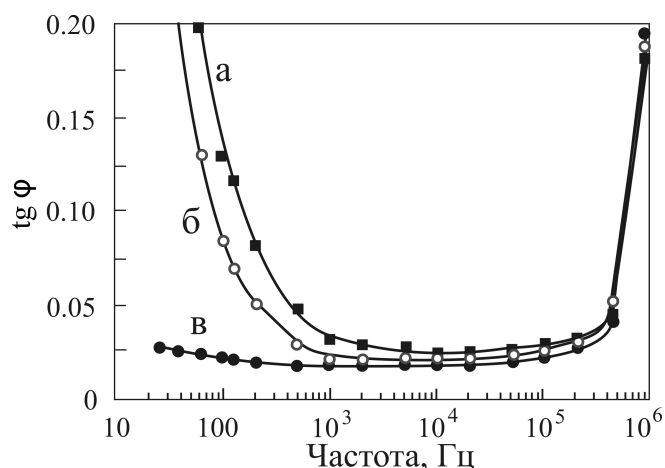


Рис. 4. Частотные зависимости тангенса угла диэлектрических потерь пленок оксида титана, нанесенных при различном содержании кислорода в Ag/O_2 смеси газов: *a* – 13,5 %, *б* – 16,7 %, *в* – 26,0 %

Увеличение концентрации кислорода приводило к снижению ϵ и тангенса угла диэлектрических потерь (рис. 5, 6). При концентрации кислорода 26,0 % диэлектрическая проницаемость пленок составляла около 12 единиц. Для пленок, нанесенных при концентрации кислорода более 17 %, в диапазоне частот от 25 до 200 кГц $\text{tg}\phi$ составлял 0,018–0,025. Однако на высоких частотах (более 200 кГц) значения тангенса угла диэлектрических потерь оставалось высоким ($\text{tg}\phi = 0,18$).

Ширина оптической запрещенной зоны нанесенных пленок определялась по краю собственного поглощения пленок [13]. Для этого были получены спектры оптического пропускания пленок при различном содержании кислорода в Ag/O_2 смеси газов. Установлено, что оптическая ширина запрещенной зоны E_g нанесенных пленок оксида титана изменялась от 3,7 до 3,82 эВ (рис. 7). Максимум E_g достигался при содержании кислорода в Ag/O_2 смеси газов порядка 23 %. Полученные значения ширины запрещенной зоны превышают E_g , сообщаемое для кристаллических фаз оксида титана. Так, ширина запрещенной зоны для анатаза составляет 18 эВ, брукита – 3,27 эВ, рутила – 3,03 эВ. Увеличение E_g по сравнению с кристаллическими фазами оксида титана, по-видимому, связано с аморфной структурой нанесенных пленок.

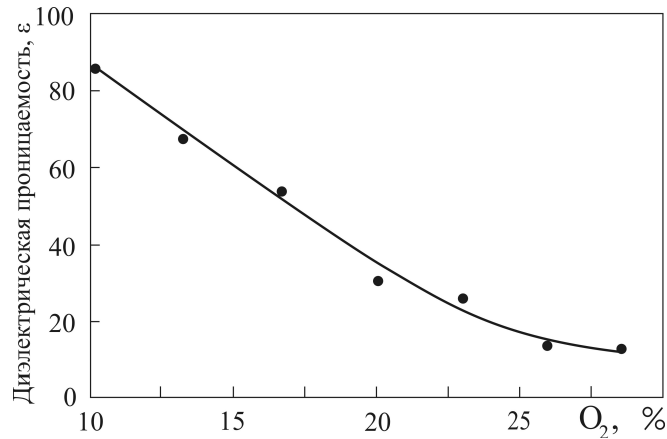


Рис. 5. Зависимости диэлектрической проницаемости пленок оксида титана от содержания кислорода в Ag/O₂ смеси газов

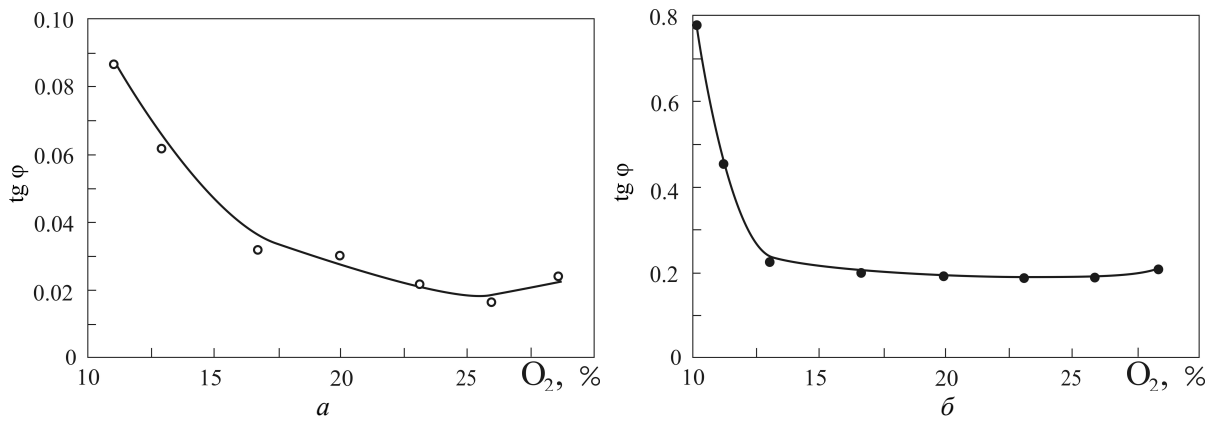


Рис. 6. Зависимости тангенса угла диэлектрических потерь от процентного содержания кислорода в Ag/O₂ смеси газов на частоте 1 кГц (а) и 1 МГц (б)

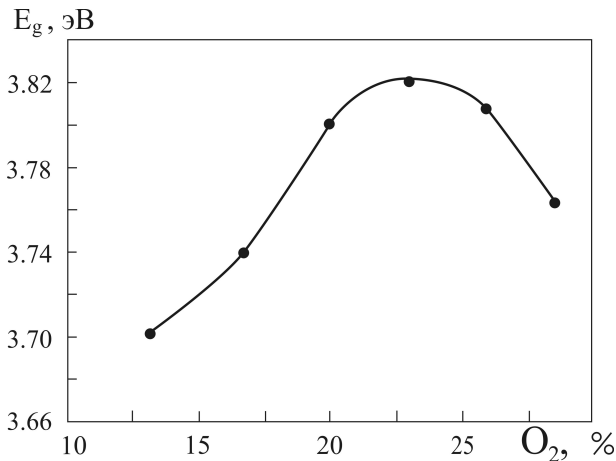


Рис. 7. Зависимость ширины запрещенной зоны пленок оксида титана от процентного содержания кислорода в Ag/O₂ смеси газов

Плотность токов утечки J_L пленок также зависела от концентрации кислорода в Ag/O₂ смеси газов (рис. 8). Для пленок, нанесенных при концентрации кислорода менее 10 %, плотность токов утечки при нулевом смещении составляла 10^{-4} – 10^{-3} А/см² и резко увеличивалась до 10 А/см² при напряженности электрического поля 5×10^5 В/см. При увеличении концентрации кислорода плотность токов утечки при нулевом смещении уменьшалась до 10^{-7} А/см². При этом снижались токи утечки при наложении смещения. При концентрации кислорода 26 % получены пленки оксида титана с плотностью токов утечки менее 1,0 А/см² при напряженности электрического поля $2,0 \times 10^6$ В/см.

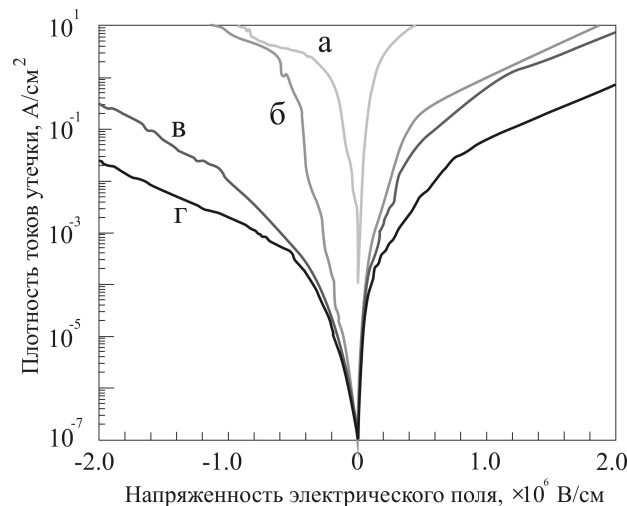


Рис. 8. Зависимость плотности токов утечки от напряженности электрического поля пленок оксида титана, нанесенных при различной концентрации кислорода в Ar/O_2 смеси газов:
 $a - 9,1 \%$, $б - 16,7 \%$, $в - 20 \%$, $г - 26 \%$

Анализ полученных результатов показывает, что диэлектрические характеристики пленок улучшаются при увеличении процентного содержания кислорода, но при этом резко снижается скорость нанесения. Максимальная ширина запрещенной зоны получена при концентрации кислорода в разряде 22–24 %. При данных концентрациях кислорода диэлектрическая проницаемость пленок составляет 20–30 единиц при тангенсе угла диэлектрических потерь 0,02. Отсюда следует, что оптимальный режим нанесения пленок оксида титана, с точки зрения их использования в качестве диэлектрических слоев, находится в диапазоне 22–24 %.

Заключение

Проведены исследования диэлектрических характеристик пленок оксида титана, нанесенных методом реактивного магнетронного распыления. Установлено, что диэлектрические характеристики нанесенных пленок имеют сильную зависимость от концентрации кислорода в Ar/O_2 рабочих газов в процессе нанесения. Пленки с высокими значениями диэлектрической проницаемости ($\epsilon > 80$) формируются при низких концентрациях кислорода. Однако эти пленки характеризуются высокими диэлектрическими потерями и токами утечки. При концентрации кислорода 22–24 % получены пленки с диэлектрической проницаемостью $\epsilon = 20\text{--}30$, тангенсом угла диэлектрических потерь $\text{tg}\varphi = 0,02$, плотностью токов утечки менее $1,0 \text{ A}/\text{cm}^2$ при напряженности электрического поля $2,0 \times 10^6 \text{ В}/\text{см}$ и шириной запрещенной зоны 3,82 эВ.

Исследования выполнены при финансовой поддержке БРФФИ в рамках научного проекта № T18P-092 и РФФИ в рамках научного проекта №18-58-00004 Бел_a.

Список литературы / References

1. Preparation and properties of amorphous TiO_2 thin films by plasma enhanced chemical vapor deposition / W.G. Lee [et al.] // Thin Solid Films. 1994. Vol. 237. P. 105–111.
2. Yeung K.S., Lam Y.W. A simple chemical vapour deposition method for depositing thin TiO_2 films // Thin Solid Films. 1993. Vol. 109. P. 169–178.
3. Investigations of TiO_2 films deposited by different techniques / K. Bange [et al.] // Thin Solid Films. 1991. Vol. 197. P. 279–285.
4. Review and perspective of high-k dielectrics on silicon / S. Hall [et al.] // J. of Telecommunications and Information Technology. 2007. Vol. 2. P. 33–43.
5. Naganuma Y., Tanaka S., Kato C. Preparation of sol-gel derived titanium oxide thin films using vacuum ultraviolet irradiation with a xenon excimer lamp // Jap. J. Appl. Phys. 2004. Vol. 43. P. 6315–6318.
6. Lee Y.H., Chan K.K., Brady M.J. Plasma enhanced chemical vapor deposition of TiO_2 in microwave-radio frequency hybrid plasma reactor // J. Vac. Sci. Technol. 1995. Vol. A 13. P. 596–601.

7. Influence of oxygen pressure on the optical properties of TiO₂ films deposited with IBS ion-assisted technique / C. Zhu [et al.] // J. of Xi'an Technol. University. 2008. Vol. 28, No. 6. P. 511–515.
8. Influence of oxygen on the morphological and structural properties of Ti thin films grown by ion beam-assisted deposition / J.M. Lopez [et al.] // Thin Solid Films. 2001. Vol. 384. P. 69–75.
9. High-k (k = 30) amorphous hafnium oxide films from high rate room temperature deposition / F.M. Li [et al.] // Appl. Phys. Lett. 2011. Vol. 98. P. 252903-1–3.
10. Annealing effects of HfO₂ gate thin films formed by inductively coupled sputtering technique at room temperature / W.J. Choi [et al.] // J. Korean Phys. Soc. 2004. Vol. 45. P. S716–S719.
11. Treichel O., Kirchhoff V. The influence of pulsed magnetron sputtering on topography and crystallinity of TiO₂ films on glass // Surface and Coatings Technology. 2000. Vol. 123. P. 268–272
12. Han Y.H., Jung S.J., Lee J.J. Deposition of TiO₂ Films by reactive Inductively Coupled Plasma assisted DC magnetron sputtering for high crystallinity and high deposition rate // Surf. Coat. Technol. 2007. Vol. 201. P. 5387–5391.
13. Electrical and optical properties of zinc-oxide films deposited by the ion-beam sputtering of an oxide target / A.P. Dostanko [et al.] // Semiconductors. 2014. Vol. 48, No. 9. P. 1242–1247.

Сведения об авторах

Вилья Н., аспирант Белорусского государственного университета информатики и радиоэлектроники.

Голосов Д.А., к.т.н., доцент, в.н.с. Центра 9.1 Белорусского государственного университета информатики и радиоэлектроники.

Нгуен Т.Д., аспирант Белорусского государственного университета информатики и радиоэлектроники.

Адрес для корреспонденции

220013, Республика Беларусь,
г. Минск, ул. П. Бровки 6,
Белорусский государственный университет
информатики и радиоэлектроники
тел. +375-17-293-80-79;
e-mail: dmgolosov@mail.ru
Вилья Номар

Information about the authors

Villa N., PG student of Belarusian state university of informatics and radioelectronics.

Golosov D.A., PhD, associate professor, senior researcher of Center 9.1 of Belarusian state university of informatics and radioelectronics.

Nguyen T.D., PG student of Belarusian state university of informatics and radioelectronics.

Address for correspondence

220013, Republic of Belarus,
Minsk, P. Brovki st., 6,
Belarusian state university
of informatics and radioelectronics
tel. +375-17-293-80-79;
e-mail: dmgolosov@mail.ru
Villa Nomar